

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表平10-502610

(43) 公表日 平成10年(1998) 3月10日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	
C 0 6 D 5/00		8018-4H	C 0 6 D 5/00	Z
C 0 6 B 23/00		8018-4H	C 0 6 B 23/00	
31/12		8018-4H	31/12	

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願平8-504458
 (86) (22) 出願日 平成7年(1995) 7月11日
 (85) 翻訳文提出日 平成9年(1997) 1月10日
 (86) 国際出願番号 PCT/US 95/08632
 (87) 国際公開番号 WO 96/01795
 (87) 国際公開日 平成8年(1996) 1月25日
 (31) 優先権主張番号 08/273, 312
 (32) 優先日 1994年7月11日
 (33) 優先権主張国 米国 (US)
 (81) 指定国 EP(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, M C, NL, PT, SE), CA, J P, KR

(71) 出願人 オートモーティブ システムズ ラボラトリー インコーポレーテッド
 アメリカ合衆国 ミシガン州48331、ファーマントン ヒルズ、スイート B-12、ハガーティー ロード 27200
 (72) 発明者 ライオン, ライマン アール.
 アメリカ合衆国 ミシガン州48304、ブルームフィールド ヒルズ、オーチャード リッジ ロード 1200
 (74) 代理人 弁理士 葛和 清司 (外1名)

(54) 【発明の名称】 熱吸収添加剤を含有する非アジドガス発生組成物

(57) 【要約】

非アジドガス発生組成物が、非アジド燃料、酸化剤、および約590℃(1094° F)を超える軟化点をもつガラス化合物の形態での熱吸収添加剤から形成される。該添加剤は、ガス発生剤の燃焼温度の低下に効果があり、それによってNO_xおよびCOのような有毒ガスの含量の少ない膨張ガスになる。従って、これらガス発生剤は無毒であり、乗員の制止装置システムを膨らませるために有用である。

【特許請求の範囲】

1. 乗員の安全制止装置を膨らませるために有用なガスを、燃焼の際生成する非アジドガス発生組成物であって、

非アジド燃料；

酸化剤；および

該燃料の燃焼の際、その燃焼温度を低下させるように熱を吸収するために約590℃(1094°F)を超えるところに軟化点をもつ粉末化ガラスからなる熱吸収添加剤、

からなる、前記組成物。

2. 熱吸収ガラス化合物が約5～300ミクロンの粒子サイズをもつことを特徴とする、請求項1記載の非アジドガス発生剤。

3. 非アジド燃料が、テトラゾール、ピテトラゾール、トリアゾールおよびこれらの化合物の金属塩からなるグループから選択されることを特徴とする、請求項1記載の非アジドガス発生剤。

4. 酸化剤が、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の無機硝酸塩、亜硝酸塩、塩素酸塩または過塩素酸塩からなるグループから選択されることを特徴とする、請求項1記載の非アジドガス発生剤。

5. 燃料に対する酸化剤の割合が、酸素含量を燃焼生成物中の約5%以下にして、燃焼生成物中に若干酸素を過剰に供給するように選択されることを特徴とする、請求項1記載の非アジドガス発生剤。

6. 熱吸収添加剤が、約0.1～10重量%の量で存在することを特徴とする、請求項1記載の非アジドガス発生剤。

7. 乗員の安全制止装置を膨らませるために有用なガスを、燃焼の際生成する非アジドガス発生組成物であって、

非アジド燃料；

酸化剤；および

該燃料の燃焼の際、その燃焼温度を低下させるように熱を吸収するために約590℃(1094°F)をこえるところに軟化点をもつ粉末化ガラスからなる熱吸収添加剤、

からなり、該熱吸収添加剤がバイレックス、バイコール化合物、アルカリ土類アルミノケイ酸塩、アルミノケイ酸塩、バリアアルミナホウケイ酸塩およびバリウムアルミノホウケイ酸塩からなるグループから選択されることを特徴とする、前記組成物。

【 発 明 の 詳 細 な 説 明 】

熱 吸 収 添 加 剤 を 含 有 す る 非 ア ジ ド ガ ス 発 生 組 成 物

〔 本 発 明 の 背 景 〕

本発明は、自動車における乗員の安全制止装置を膨らませるために用いられるガス発生組成物、より詳しくは乗員がそれにさらされた場合に、毒性の許容レベルにある燃焼物を製造する非アジドガス発生剤に関する。

自動車に対する膨張可能な乗員の制止装置は、そのような制止装置を膨らませるためのガス発生組成物の開発を含めて永年世界中で開発されてきた。ガス発生剤によって製造される膨張ガスは厳しい安全性基準に適合しなければならないので、現在使用中の全てでないにしても多くのガス発生剤が、アルカリ金属アジドまたはアルカリ土類金属アジド、特にナトリウムアジドに基づいている。酸化剤と反応すると、ナトリウムアジドは主として窒素からなる比較的毒性のないガスを生成する。更に、アジドによるガス発生剤の燃焼は比較的低温で起こり、燃焼温度を低くするための添加剤を必要とすることなく毒性のない膨張ガスの製造を可能にする。

しかし、アジドによるガス発生剤は元来取扱が難しく、製造および廃棄に比較的危険を伴う。アジドによるガス発生剤によって製造される膨張ガスは比較的毒性がないけれども、金属アジド自体は反対に非常に毒性であり、このためガス発生剤の製造、保管および廃棄に余分の費用と危険とが生じる。環境の直接の汚染に加えて、金属アジドは酸または重金属と容易に反応して、瞬時に発火または爆発する極めて反応性の高い化合物を生成する。

アジドによるガス発生剤に付随する別の問題は、燃焼の際非常に微細な有毒性粉末の生成である。これらの非常に微細な有毒性粉末の典型的なものは、ガス発生剤で使用される金属アジドによって、例えばナトリウム金属またはナトリウムパーオキシド等のアルカリ金属またはアルカリ土類金属のイオンおよび酸化物である。これらの微細な有毒性残渣は、米国特許 No. 4,021,275 に記載されているように、低温軟化ガラスをアジドによるガス発生剤に含ませることによって、アジドによるガス発生剤で生成される膨張ガスから、これ迄除去されてきた。ガラスが、非常に微細な有毒性粉末を除去するための二次的な中間濾過として働いて

い

る。初めの相で、ガラスが溶け、分散した有毒性粉末を吸収する。二番目の相で、溶融ガラスが、ワイヤーまたはメッシュ等の一次濾過にくっつき、微細な有毒性粉末の一次濾過メッシュまたはネットへの付着を促進する。

これに対して、非アジドガス発生剤は、製造および廃棄中における毒性に関連する危険に関してアジドによるガス発生剤よりも格段に有利である。更に、多くの非アジドガス発生剤組成物は典型的に、通常のアジドによる乗員の制止装置ガス発生剤よりもガスの高い収率（ガス発生剤のグラム当りのガスのモル数）を与える。

しかし、これまで知られ使用されてきた非アジドガス発生剤は、燃焼の際許容できない程高いレベルの毒性物質を生成する。最もコントロールしにくい毒性ガスは、窒素の種々の酸化物（ NO_x ）および一酸化炭素（ CO ）である。

非アジドガス発生剤の燃焼の際、有毒な NO_x および CO のレベルを下げることは難しい問題であるとされてきた。例えば、酸化剤と燃料との比率を上手に操作しても NO_x または CO のどちらか一方を減少させるだけである。より具体的には、燃料に対して酸化剤の比率を増加すると、余分の酸素が CO を二酸化炭素に酸化するので燃焼に際して CO 含量を少なくする。しかし、不幸にしてこのアプローチは NO_x を増加させることになる。代って、燃料に対して酸化剤の比率を減少すると、余分の酸素が除かれ、生成する NO_x の量が減少し、増大した量の CO がつくられる。

アジドによるガス発生剤とは対照的に、非アジドガス発生剤の燃焼において生成される比較的高いレベルの NO_x および CO は、主として非アジドガス発生剤によって示される比較的高い燃焼温度による。例えば、ナトリウムアジド／酸化鉄ガス発生剤の燃焼温度は 969°C （ 1776°F ）であるが、非アジドガス発生剤は 1818°C （ 3304°F ）とかなり高い燃焼温度を示す。燃焼温度を低めるために低いエネルギーの燃料を用いると、低いエネルギーの燃料が乗員制止装置システム用としての十分高いガス発生剤燃焼速度を与えないので効果的ではない。ガス発生剤の燃焼速度は、膨張器がすばやく且つ適切に作動することを保証するために重要で

ある。

非アジドガス発生剤によって示される高い燃焼温度による他の問題点は、簡単にスラグに合体する固体燃焼粒子を形成することに含まれる困難性である。スラグ形成は、スラグが簡単に濾過にかけられ、比較的きれいな膨張ガスとなるので望ましい。アジドによるガス発生剤では、低い燃焼温度が固体形成に貢献する。しかし、非アジドガス発生剤から期待される多くの通常の固体燃焼生成物は、非アジドガス発生剤によって示される高い燃焼温度では液体であり、従ってガス気流から濾過するのが困難である。

従って、所望の高い燃焼速度であるが、NO、およびCOのような有毒なガスができるだけ少なくなるように比較的低い燃焼温度で膨張ガスを製造することのできる非アジドガス発生剤が望まれている。

[発明の概要]

前述の課題は、本発明によれば、低い燃焼温度によりNO、およびCOのレベルを低下させる膨張ガスを燃焼に際して生成する、それ自体毒性がない、非アジドガス発生組成物によって解決される。不燃性アジド膨張器に伴う製造上、保管上および廃棄上の危険性は、本発明のガス発生剤によって取り除かれる。NO、およびCOのような有毒ガスの含量の減少により、本発明のガス発生剤を乗員の制止装置システムにおいて使用することかでき、自動車の乗員をこれまで非アジドガス発生剤によって生成されていた有毒ガスにさらされることから守ってくれる。本発明によってなる低い燃焼温度は、また容易に濾過にかかる固体燃焼物の生成を可能にする。

特に、本発明は非アジド燃料、酸化剤および約590℃(1094°F)をこえるところに軟化点をもつガラス粉末を含有する熱吸収添加剤からなる非アジドガス発生組成物である。ガラス粉末は軟化するが、好ましくは燃料の燃焼の際溶けずに、熱を吸収し且つピークの燃焼温度を下げる。非アジド燃料は、テトラゾール、ピテトラゾール、トリアゾールおよびこれらの化合物の金属塩からなるグループから選択される。酸化剤は好ましくは、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の無機硝酸塩、亜硝酸塩、塩素酸塩または過塩素酸塩からなるグループから選択され

る。粉末ガラスは、バイレックス (P Y R E X)、バイコール (V Y C O R) 化合物、アルカリ土類アルミノケイ酸塩、アルミノケイ酸塩、バリアアルミナホウケイ酸塩およびバリウムアルミノホウケイ酸塩等の比較的高い“軟化点”を示す粉末ガラス

のグループから選択される。

[好ましい態様の詳細な説明]

本発明によれば、非アジドガス発生剤において使用される燃料は、好ましくは燃料の空素含量を最大にし、その炭素および水素の含量を適度な値にする化合物から選択される。そのような燃料は、典型的にはアゾール化合物またはアゾール化合物の金属塩、特にアミノテトラゾール、テトラゾール、5-ニトロテトラゾール、5-ニトロアミノテトラゾール、ピテトラゾール、およびこれらの化合物の金属塩等のテトラゾール化合物のみならず、1,2,4-トリアゾール-5-オンまたは3-ニトロ-1,2,4-トリアゾール-5-オンおよびこれらの化合物の金属塩等のトリアゾール化合物から選択される。好ましい態様は、コスト、手に入り易さおよび安全性から、燃料として5-アミノテトラゾールを活用する。

酸化剤は一般的に、システム中の全てまたはほとんどの酸素を供給する。酸化剤は燃焼をしっかりと助け、さらにCOの生成を抑える。酸化剤と燃料の相対的な量は、燃焼生成物中に酸素を若干過剰に供給し、それによってCOを二酸化炭素に酸化することによってCOの生成を抑えるように選択される。燃焼生成物中の酸素含量は0.1%から約5%の範囲であり、好ましくは約0.5~2%がよい。典型的には、酸化剤はアルカリ金属、アルカリ土類金属またはアンモニアの無機硝酸塩、無機亜硝酸塩、無機塩素酸塩または無機過塩素酸塩から選択される。硝酸ストロンチウムおよび硝酸バリウムは、無水の状態で容易に得られ、優れた酸化剤である。硝酸ストロンチウムおよび硝酸バリウムは、以下に述べるように容易に濾過できる固体生成物が得られるので最も好ましい。

スラグ形成剤は、ガス気流から濾過される固体粒子の生成を促進するようにガス発生剤中に任意に含有される。スラグ形成剤をガス発生剤に含ませる便利な方法は、酸化剤または二つの働きをするなかでスラグ形成剤としても役立つ燃料を

利用することである。スラグ形成をも促進する最も好ましい酸化剤は、硝酸ストロンチウムであるが、硝酸バリウムも効果的である。一般的にスラグ形成剤は、アルカリ土類金属および遷移金属のオキシド、ヒドロキシド、炭酸塩、シュウ酸塩、パーオキシド、硝酸塩、塩素酸塩および過塩素酸塩、またはテトラゾール、ピテトラゾールおよびトリアゾールのアルカリ土類金属塩のみならず他の化合物等の

多数の化合物から選択される。

他の任意の添加剤は、ガス発生剤に混合されるアルカリ金属塩である。アルカリ金属塩により、ガス発生剤の処方物が燃焼生成物中に過剰の酸素を与え、これがCOの量を減少させる。アルカリ金属は、好ましくは有機化合物の一部として、最も好ましくは無機化合物としてよりも有機化合物の塩としてガス発生剤に含まれるべきである。自動車のエアバッグに使用されるガス発生剤には、テトラゾールまたはトリアゾールのアルカリ金属塩等の高い空素含量を有するものを使用することが有利である。これらの化合物は、有用なガスを生成する燃料として機能するので、ガス発生剤に含有されたとき、多くの機能を発揮する。

ガス発生剤に効果的に使用されるアルカリ金属化合物の範囲は、極めて広い。例えば、5-アミノテトラゾール(K5-A T)のカリウム塩の2%といった少量が添加剤として有効であり、またK5-A Tが第一次の燃料およびガス発生物として作用する場合、約45%まで使用される。好ましい範囲は、約2~20重量%であり、最も好ましい範囲は約2~12重量%である。5-アミノテトラゾール、テトラゾール、ピテトラゾールおよび3-ニトロ-1,2,4-トリアゾール-5-オン(N T O)のアルカリ金属塩は、それらの高い空素含量の故に使用される。リチウム、ナトリウムおよびカリウムが好ましいアルカリ金属であるが、ルビジウムまたはセシウムも使用される。最も好ましいアルカリ金属塩は5-アミノテトラゾールのカリウム塩である。

本発明によれば、ガス発生剤の燃焼温度を低め、従ってNO_xの生成を低める熱吸収添加剤は高温軟化粉末化ガラス化合物からなる。ガス発生組成物に直接混合されるガラス添加剤は、燃料と酸化剤が反応する間、軟化によって熱エネルギー

ーを吸収する。燃焼過程の間の熱を吸収することにより、ガラス添加剤は有利に燃焼温度を下げ、関連して有害な NO_x の生成を最小にするが、それでもなお高エネルギー燃料を用いて必要な燃焼速度を維持させる。CO 生成は、比較的大きな割合の酸化剤の使用によって減じられる。この相乗的な関係が、過剰の酸素による NO_x の生成を防いでいる。濾過は、軟化ガラス粒子がフィルターにくっつき、更に固体粒子の捕捉を促進するので問題は無い。添加剤として選択されるガラスのタイプは、熱を吸収し、従って燃焼温度を下げるガラスの能力による。ガラス添加剤

の量は、好ましくは、ガス発生剤混合物の約 0.1~10 重量% の範囲である。ガラス添加剤の重量% をより大きくすることは、ガス発生剤の燃焼速度の好ましからざる減少の故に効果的でない。ガラス粒子のサイズは、好ましくは 5~300 ミクロンの範囲である。

効果的であるガラスのタイプは、個々の非アジド燃料および酸化剤の燃焼温度によって変わる。利用されるガラス化合物は、好ましくは、非アジドガス発生剤によって典型的に示される前述の高温の故に、高温軟化ガラスである。

ガラスによる熱の吸収は相によって変化することが示されている。ガラスの“軟化点”は、ある粘度のガラスはある温度で変形するという事実に基づく ASTM 標準試験によって決定される。本願の目的のための“高温軟化点”という術語は、約 590℃ (1094°F) をこえる軟化点である。ガラスに適用される“融解”温度は、相対的に“軟化点”よりも高い。“作業点 (working point)”は、ガラスが自由に流動する温度である。

本発明の実施において使用されるガラスのタイプを指示するガラスのひとつの特徴は、ガラスが“軟化”相から液相、即ち“融解”に変換する時、多くの熱を吸収することである。ガラスが融解した後、ガラスは熱を依然として奪うが、平衡に達するまでであり、その後ガラスはもはや熱をそれほど奪わない。粉末化ガラスは、一定の時間で熱を吸収するのに最も助けになるガラスの形態であり、粉末化ガラスが選択すべき形態である。

考慮に入れなければならぬ他の要素は、溶融ガラスはガス発生剤の燃焼生成物

の濾過が比較的困難であるが、軟化ガラス粉末は、濾過するのが比較的に容易である。従って、ガス発生剤のピークの燃焼温度に近いが、幾分低い“融解”温度を有するガラス粉末が、熱吸収を最大にし、“融解”を最小にするのに望ましい。上記に関連して、コーニング社、先進材料事業所、H P C B - 1 - 6、コーニング、ニューヨーク、14831、から得られる粉末形態のバイレックス(P Y R E X)ガラス(商品番号7740)は、以下の特徴、即ち510℃(95° F)の変形点、560℃(1040° F)の焼なまし点および821℃(1510° F)の軟化点を有する。他に、バイコール(V Y C O R)ガラス(商品番号7913および7930)は、ガス発生剤が比較的高いピークの燃焼温度を示すときに使用される。そのようなガラスは、コーニング社

から粉末化形態でも入手でき、以下の特徴、即ち890℃(163° F)の変形点、1020℃(186° F)の焼なまし点および1530℃(278° F)の軟化点を有する。コーニング社から入手できる高い軟化点を有する粉末化ガラスの他の例は、アルカリ土類アルミノケイ酸塩、アルミノケイ酸塩、バリアアルミナホウケイ酸塩、バリウムアルミノホウケイ酸塩および熔融シリカを含む。本発明によって示される低燃焼温度により、相対的に固体スラグ形成が導かれる。

当業者であれば、本発明のガス発生組成物を形成するように前記成分の組み合わせがなされることは容易に理解されよう。例えば、材料は乾燥して混合され、ボールミル中で摩砕され、次いで圧縮成型によりペレット化される。本発明は、成分が重量%で定量されている以下の代表的な実施例によって例示される。

実施例 1

5-アミノテトラゾール(5-A T)、硝酸ストロンチウム[$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$]、K 5-A Tおよび粉末化バイレックスガラス(商品番号7740)の混合物が重量%で以下の組成となるように製造される。5-A T: 28.62%、 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$: 57.38%、K 5-A T: 6.00%、バイレックス粉末: 8.00%。

上記材料は乾燥して混合され、ボールミル中で摩砕され、圧縮成型によりペレット化される。

実施例 2

5-A T、 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 、K 5-A Tおよび粉末化バイコールガラス(商品番号

7913)の混合物が重量%で以下の組成にして、実施例 1 に記載したようにして製造される。5-A T : 28.62%、S r(N O₃)₂ : 57.38%、K 5-A T : 6.00%、バイコール粉末 : 8.00%。材料は実施例 1 に記載したようにして製造される。

実施例 3

5-A T、S r(N O₃)₂、K 5-A T およびバイレックスの混合物が、重量%で以下の組成にして製造される。5-A T : 27.62%、S r(N O₃)₂ : 57.38%、K 5-A T : 5.00%、バイレックス粉末 : 10.00%。材料は実施例 1 に記載したようにして製造される。

実施例 4

5-A T、S r(N O₃)₂、K 5-A T およびバイコールガラス(商品番号 7930)の

混合物が、重量%で以下の組成にして実施例 1 に記載したようにして製造される。5-A T : 28.62%、S r(N O₃)₂ : 57.38%、K 5-A T : 9.00%、バイコール粉末 : 5.00%。材料は実施例 1 に記載したようにして製造される。

実施例 5

5-A T、S r(N O₃)₂、K 5-A T およびバイレックスの混合物が重量%で以下の組成にして製造される。5-A T : 25.62%、S r(N O₃)₂ : 60.38%、K 5-A T : 9.00%、バイレックス粉末 : 5.00%。材料は実施例 1 に記載したようにして製造される。

本発明の好ましい態様を開示したが、本発明はこれに何ら限定されるものではなく、以下の特許請求の範囲から逸脱しない修飾を含むものである。

[国 際 調 査 報 告]

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US95/08632

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC(6) : C06B 31/28 US CL : 149/46, 61, 76, 77, 83, 85, 188.31 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) U.S. : 149/46, 61, 76, 77, 83, 85, 188.31 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) APS: nonazide, air bag, azole		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US, A, 4,948,439 (POOLE ET AL.) 14 August 1990, see entire document.	1-7
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document published on or after the international filing date "L" document which may throw doubt on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later documents published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" documents of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "Z" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 17 AUGUST 1995		Date of mailing of the international search report 29 AUG 1995
Name and mailing address of the ISA/US Commissioner of Patents and Trademarks Box PCT Washington, D.C. 20231 Facsimile No. (703) 305-3230		Authorized officer <i>Diane Gordon</i> ANTHONY R. CHI Telephone No. 703-308-3291